

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Dezember 2005 (29.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/123012 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/06**AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/005860

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juni 2005 (01.06.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 029 385.6 17. Juni 2004 (17.06.2004) DE(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): WELL A AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SPECKBACHER,
Markus [DE/CH]; Aumatt 18, CH-3175 Flamatt (CH).
BAUMEISTER, Jan [DE/CH]; Route de Grenilles 21,
CH-1726 Farvagny-le-Grand (CH).(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CL,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**WO 2005/123012 A1**

(54) Title: USE OF FLUORESCENT PERYLENE COMPOUNDS FOR THE TREATMENT OF HUMAN HAIR

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON FLUORESZIERENDEN PERYLENVERBINDUNGEN ZUR BEHANDLUNG MENSCHLICHER HAARE

(57) Abstract: The invention relates to the use of fluorescent perylene compounds for the treatment of human hair, particularly in order to improve the shininess of hair, and to corresponding hair preparations. Preferred perylene compounds: N-alkyl-substituted 3, 4: 9, 10-bis (dicarboximide)-perylene.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von fluoreszierenden Perlylenverbindungen zur Behandlung menschlicher Haare, insbesondere zur Verbesserung des Haarglanzes sowie entsprechende Haarbehandlungsmittel. Bevorzugte Perylenverbindungen sind N-Alkylsubstituierte 3, 4 : 9, 10-Bis (dicarboximid) -perylene.

Beschreibung

Verwendung von fluoreszierenden Perylenverbindungen zur Behandlung menschlicher Haare

5

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von fluoreszierenden Perylenverbindungen zur Behandlung menschlicher Haare, insbesondere zur Verbesserung des Haarglances sowie entsprechende Haarbehandlungsmittel.

10

Im schnelllebigen Haarstylingmarkt ist der Bedarf an Produkten mit neuen Eigenschaften sehr groß. Hohes Aufmerksamkeitspotential haben Produktinnovationen, die mehrere Sinne gleichzeitig ansprechen, positive Assoziationen wecken oder sich durch außergewöhnliche zusätzliche Eigenschaften von herkömmlichen Produkten unterscheiden. Interessant sind zum Beispiel Haarstylingprodukte, welche neben der primär gewünschten Stylingwirkung zusätzlich ungewöhnliche farbliche Wirkungen, z.B. Fluoreszenzeffekte auf menschlichem Haar zeigen oder den Haarglanz oder die Leuchtkraft der Haarfärbung verbessern. Viele bekannte Fluoreszenzfärbstoffe sind allerdings insbesondere in hydrophoben Stylingprodukten wie z.B. Haarwachsen unbefriedigend, da z.B. die Wirkung nicht ausreichend ist, oder die kosmetische Verträglichkeit oder die Verträglichkeit mit Produktinhaltstoffen nicht vollständig zufriedenstellend ist.

Von großer Bedeutung sind in der Haarkosmetik außerdem der Haarglanz menschlicher Haare und die Leuchtkraft der Haarfärbungen. Glänzendes Haar wird in der Regel mit gesundem, natürlichem, vitalem Haar assoziiert. Es gibt eine Reihe von

Produkten zur Glanzverbesserung von Haaren. Viele Produkte, z.B. auf Basis von Ölen oder Silikonverbindungen verbessern zwar den Haarglanz, haben aber gleichzeitig nachteilige Nebenwirkungen. Insbesondere können sie das Haar belasten, was eine 5 Anwendbarkeit auf feinem Haar erschwert. Es besteht daher ein Bedarf an weiteren, den Haarglanz, Farbeffekte auf dem Haar oder die Leuchtkraft von Haarfärbungen verbessernden Produkten.

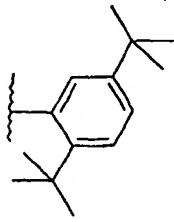
Es wurde nun gefunden, dass fluoreszierende Perylenverbindungen sehr gut zur Behandlung menschlicher Haare geeignet sind, insbesondere zur Erzeugung von Glanz- und fluoreszierenden Farbwirkungen. Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von fluoreszierenden Perylenverbindungen zur kosmetischen Behandlung menschlicher Haare, insbesondere die 10 Verwendung zur Verbesserung des Glanzes oder der Leuchtkraft menschlicher Haare.

Fluoreszierende Perylenverbindungen sind Stoffe, welche mindestens eine Perylenstruktureinheit aufweisen und in der 20 Lage sind, Licht einer Wellenlänge, die vorzugsweise im UV-Bereich (< 400 nm) liegt, zu absorbieren und Licht einer größeren Wellenlänge, die vorzugsweise im sichtbaren Bereich liegt (> 400 nm), abzustrahlen.

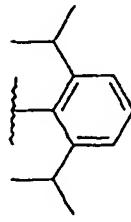
25 Bevorzugte Perylenverbindungen sind solche, welche in mindestens einer, vorzugsweise zwei der Positionen 3, 4, 9 oder 10 mit einer Carbonylgruppe substituiert sind. Carbonylgruppen sind z.B. Ketogruppen, Carbonsäuregruppen, Carbonsäureester, Carbonsäureamide oder Carbonsäureimide. Vorzugsweise ist die 30 Perylenverbindung mit einer die Positionen 3, 4 und/oder die Positionen 9, 10 überbrückenden Gruppe substituiert.

Die überbrückende Gruppe kann dabei eine Gruppe -CO-NR₁-CO- sein, wobei R₁ für lineare oder verzweigte, unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffgruppen, insbesondere

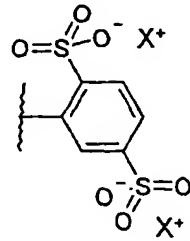
5 Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen mit 1 bis 24 C-Atomien steht oder R₁ ist ausgewählt aus



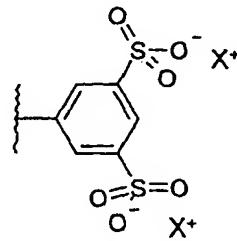
(IX)



(X)



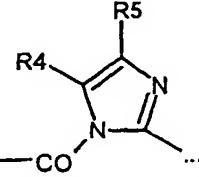
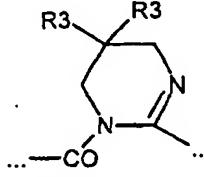
(XI)



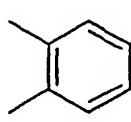
(XII)

wobei X⁺ ein Proton oder ein Kation darstellt, wobei Lithiumionen, Natriumionen, Kaliumionen, Ammoniumionen, Magnesiumionen oder Calciumionen bevorzugt sind;

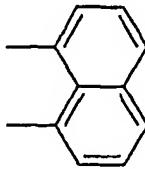
10 Die überbrückende Gruppe kann z.B. auch ausgewählt sein aus



wobei R₃ für Kohlenwasserstoffgruppen, insbesondere lineare C₁-C₉-Alkylgruppen steht; R₄ und R₅ gemeinsam einen ankondensierten Kohlenwasserstoffrest bilden. Der ankondensierte Rest kann z.B. ausgewählt sein aus den Formeln

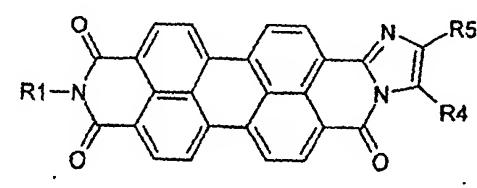
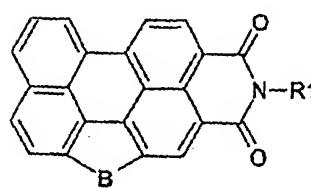
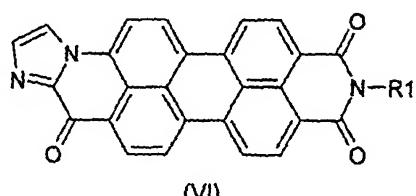
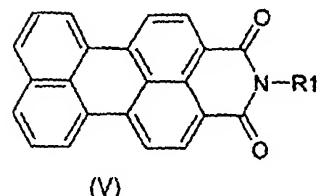
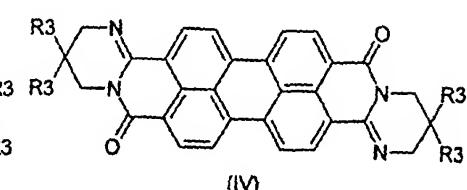
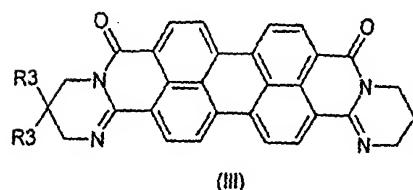
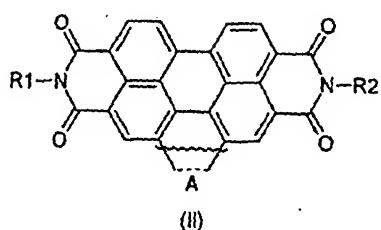
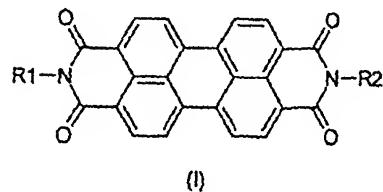


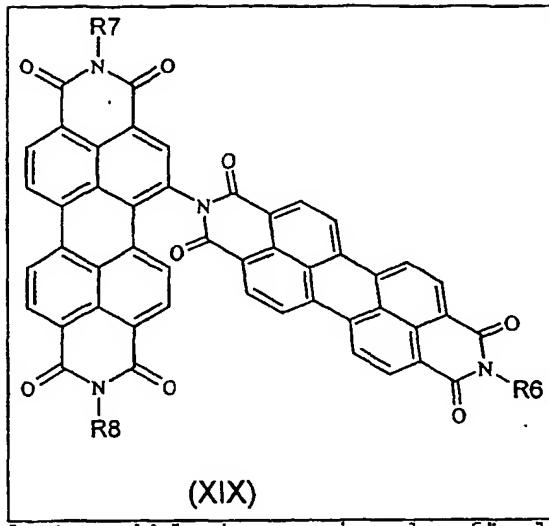
(XIII)



(XIV)

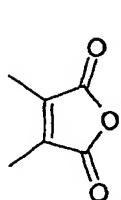
Weitere Perylenverbindungen sind solche der Formeln (I) bis (VIII) und (XIX).



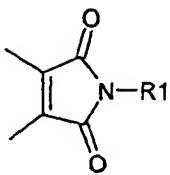


worin, R1 und R2 unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffgruppen, insbesondere Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen mit 1 bis 24 C-Atomen stehen oder ausgewählt werden aus Resten der Formeln (IX) bis (XII) gemäß oben genannter Definition und R3, R4 und R5 die gleiche Bedeutung haben wie oben und worin R6, R7 und R8 unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte C₁-C₂₄-Alkylgruppen stehen.

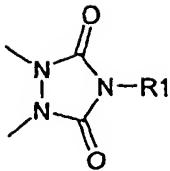
A steht für eine divalente Verbindungsgruppe, z.B. für ein Schwefelatom, eine NH-Gruppe oder eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den organischen Resten der Formeln (XV) bis (XVIII),



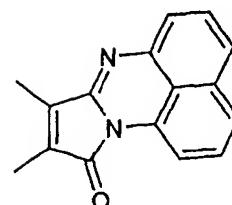
(XV)



(XVI)



(XVII)



(XVIII)

worin R₁ die vorgenannte Bedeutung hat.

B steht für eine divalente Verbindungsgruppe, z.B. für ein Schwefelatom oder eine NH-Gruppe.

- 5 Als geeignete fluoreszierende Perylenderivate der allgemeinen Formeln (I) bis (VIII) können beispielsweise genannt werden:
N,N'-Bis-(alkyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid), z.B.
N,N'-Bis-(1-butylpentyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid),
N,N'-Bis-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid),
- 10 N,N'-Bis-(1-heptyloctyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid),
N,N'-Bis-(1-octylnonyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid),
oder N,N'-Bis-(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylen-3,4:9,10-bis-(dicarboximid);
N-Alkyl-perylen-3,4-dicarboximid, z.B. N-(1-Hexylheptyl)-
- 15 perylen-3,4-dicarboximid oder N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-
perylen-3,4-dicarboximid;
N,N'-Bis(alkyl)-benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbon-
säure-2,3;8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid, z.B. N,N'-
Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexa-
- 20 carbonsäure-2,3;8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid;
N,N'-Bis(alkyl)-benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbon-
säure-tris(dicarboximid), z.B. N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-benzo-[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-tris(dicarboximid);
N,N'-Bis(alkyl)-thieno[2',3',4',5':4,5]phenanthro[2,1,10-
- 25 def:7,8,9-d'e'f']-diisochinolino-2H,7H-1,3,6,8-tetron, z.B.

N,N'-Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-thieno[2',3',4',5':4,5]-phenanthro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-diisochinolino-2H,7H-1,3,6,8-tetron und N,N'-Bis(hexylheptyl)-thieno-[2',3',4',5':4,5]phenanthro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-diiso-
5 chinolino-2H,7H-1,3,6,8-tetron; wobei die Alkylgruppen jeweils für lineare oder verzweigte, unsubstituierte oder substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen mit 1 bis 24 C-Atomen stehen.

10 Ein geeignetes fluoreszierendes Perylenderivat der Formel (XIX) ist z.B. 1-[N¹'-(N²'-(alkyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid))-N¹,N²-bis(alkyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)], wobei die Alkylgruppen für lineare oder verzweigte, unsubstituierte oder substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen mit 1 bis 24 C-Atomen stehen können.

Fluoreszierende Perylenverbindungen und deren Herstellung sind an sich bekannt und werden z.B. beschrieben in DE 37 034 95; 20 DE 196 51 712; WO 00/23446; H. Langhals, S. Kirner, "Novel Fluorescent Dyes by the Extension of the Core of Perylene-tetracarboxylic Bisimides", Eur. J. Org. Chem. 2000, 365-380; H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. von Unold, "Imidazolo Perylene Imides: a Highly Fluorescent and Stable Replacement 25 of Terrylene", Angew. Chem. 1999, 111, 143-145; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1999, 38, 201-203; H. Langhals, H. Bastani-Oskoui, "Synthesis of Readily Soluble Tetraazaviolanthrone and -isoviolanthrone Fluorescent Dyes", J. Prakt. Chem. 1997, 339, 597-602; L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, "Synthesis of 30 Perylene-3,4-dicarboximides - Novel, Highly Photostable Fluorescent Dyes", Liebigs Ann. Chem. 1995, 1229-1244; H.

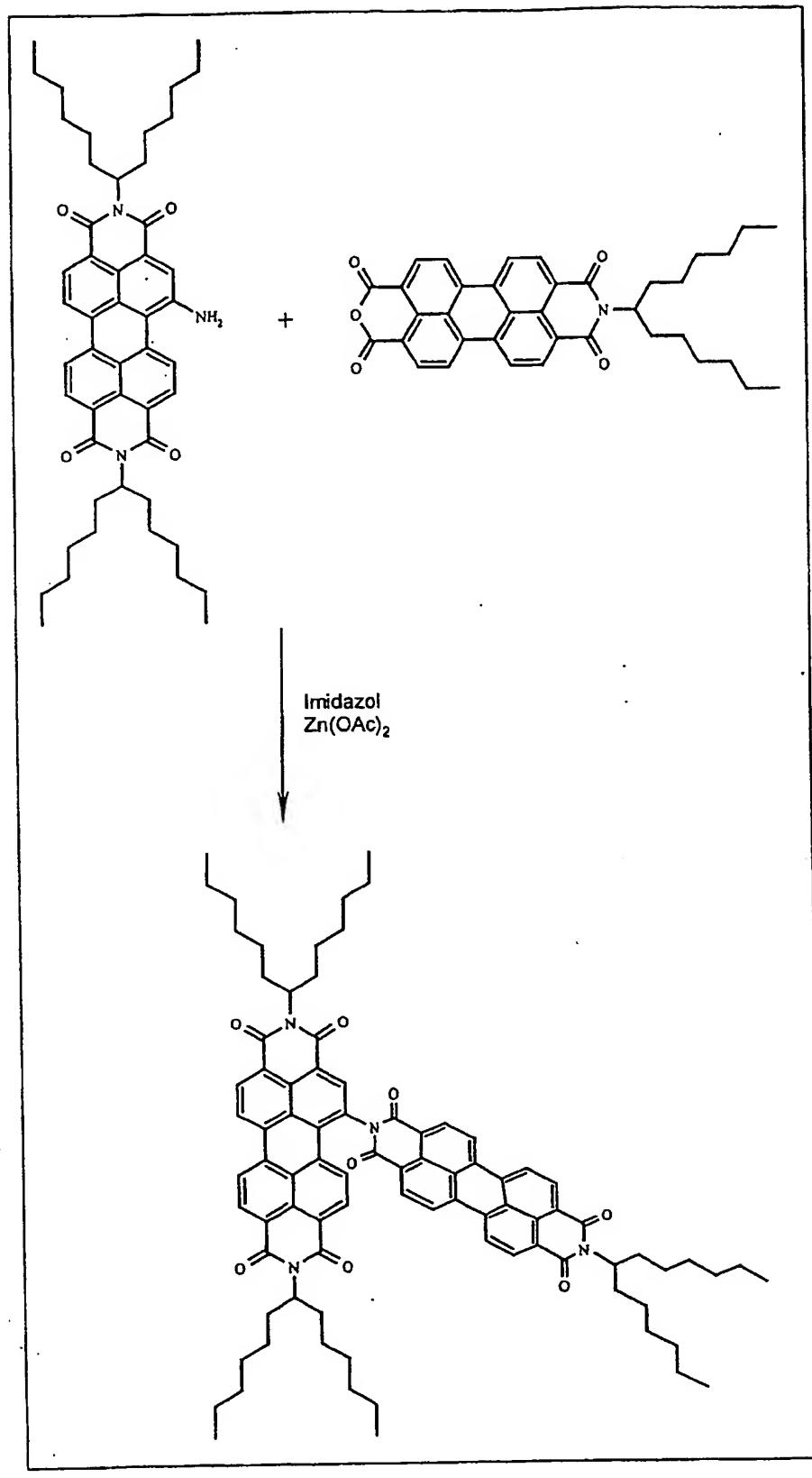
Langhals, S. Sprenger, M.-T. Brandherm, "Peryleneamidine-imide Dyes", Liebigs Ann. Chem. 1995, 481- 486; S. Demmig, H. Langhals, "Leichtlösliche, lichtechte Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe", Chem. Ber. 1988, 121, 225-230. Auf diese Dokumente
5 wird insoweit Bezug genommen.

Gegenstand der Erfindung sind auch die bisher nicht bekannten Perylenverbindungen der oben genannten Formel (XIX) und insbesondere 1-[N¹- (N²- (alkyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)]-N¹,N²-bis(alkyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide).
10 Diese können beispielsweise hergestellt werden durch Kondensationsreaktion aus 1-Amino-N,N'-bis(alkyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) und N-(alkyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbon-säure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid, welche an sich bekannt
15 sind, gegebenenfalls in Gegenwart geeigneter Katalysatoren. Ein Beispielhaftes Reaktionsschema mit einer 1-Hexylheptylgruppe als Alkylgruppe ist das folgende:

20

25

30



Die fluoreszierenden Perylenverbindungen können erfindungsgemäß zur Herstellung von Mitteln zur Behandlung menschlicher Haare verwendet werden. Bei den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln kann es sich um Mittel für die Reinigung des

5 Haares, für die Pflege des Haares oder für die temporäre Verformung und/oder Stabilisierung der Frisur (Stylingmittel) handeln, die in den unterschiedlichsten Anwendungsarten, z.B. als leave on- oder als rinse off-Produkte, appliziert werden können. Applikationsformen sind z.B. Shampoos, Haarkuren,

10 Haarspülungen, Haarlotionen, Spitzenfluids, Haaröle, Brillantine, Haarsprays, Haarlacke, Festigerlotionen, Haarschäume, Haargele, Haarwachse, Haarcremes etc.

Erfindungsgemäße haarkosmetische Zusammensetzungen enthalten

15 die fluoreszierenden Perylenverbindungen bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.%, insbesondere von 0,1 bis 15 Gew.% oder von 0,3 bis 10 Gew.%. Weitere Wirk- und Zusatzstoffe sind je nach Art und Einsatzzweck vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.%, insbesondere von 0,05 bis 10 oder von 0,1

20 bis 5 Gew.% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zur Erzielung einer besonderen Leuchtkraft der damit behandelten Haare eingesetzt werden, insbesondere bei Verwendung fluoreszierender Perylen-

25 verbindungen mit hohen Quantenausbeuten (z.B. 50-100%). In einer Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Mittel in Form eines Haarwachsese vor, d.h. es weist wachsartige Konsistenz auf und enthält mindestens einen Wachsstoff in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.% sowie gegebenenfalls

30 weitere wasserunlösliche Stoffe. Die wachsartige Konsistenz ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die Nadelpene-

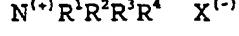
trationszahl (Maßeinheit 0,1 mm, Prüfgewicht 100 g, Prüfdauer 5 s, Prüftemperatur 25°C; nach DIN 51 579) größer oder gleich 10, besonders bevorzugt größer oder gleich 20 ist und dass der Erstarrungspunkt des Produktes vorzugsweise größer oder gleich 5 30°C und kleiner oder gleich 70°C ist, besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 55°C liegt.

Als Wachsstoff kann prinzipiell jedes im Stand der Technik bekannte Wachs eingesetzt werden. Hierzu zählen tierische, pflanzliche, mineralische und synthetische Wachse, mikrokristalline Wachse, makrokristalline Wachse, feste Paraffine, Petrolatum, Vaseline, Ozokerit, Montanwachs, Fischer-Tropsch-Wachse, Polyolefinwachse z.B. Polybuten, Bienenwachs, Wollwachs und dessen Derivate wie z.B. Wollwachsalkohole, Candelillawachs, Olivenwachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Apfelwachs, gehärtete Fette, Fettsäureester, Fettsäureglyceride, wachsförmige Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Fettalkohole, Fettsäuren oder hydrophile Wachse wie z.B. hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol, 10 Polyethylenwachse und Silikonwachse. Die Wachsstoffe haben einen Erstarrungspunkt von vorzugsweise oberhalb 40°C, insbesondere oberhalb 55 °C. Die Nadelpenetrationszahl (0,1 mm, 100 g, 5 s, 25°C; nach DIN 51 579) liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 70, insbesondere von 3 bis 40. 15 20 Zusätzlich zu den Wachsstoffen können flüssige, hydrophobe Öle enthalten sein. Die Öle haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von kleiner oder gleich 25°C und einen Siedepunkt von vorzugsweise über 250 °C, insbesondere über 300 °C. Hierfür kann prinzipiell jedes dem Fachmann allgemein bekannte Öl eingesetzt werden. In Frage kommen pflanzliche oder tierische Öle, 25 Mineralöle (Paraffinum liquidum), Silikonöle oder deren 30

Mischungen. Geeignet sind Kohlenwasserstofföle, z.B. Paraffin- oder Isoparaffinöle, Squalan, Öle aus Fettsäuren und Polyolen, insbesondere Triglyceride. Geeignete pflanzliche Öle sind z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Rizinusöl, Lanolinöl, Jojobaöl, Mais-
5 Öl, Sojaöl.

In einer Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Mittel als Haarpflegemittel vor, z.B. als Haarkur oder als Haarlotion und enthält zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff.
10 Der haarpflegende Stoff ist vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20, besonders bevorzugt von 0,05 bis 10, ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.% enthalten. Haarpflegende Stoffe sind z.B. ausgewählt aus kationischen Tensiden; kationischen Polymeren; Betain; Panthenol; Panthenylethyl-
15 ether; Sorbitol; Proteinhydrolysaten; Pflanzenextrakten oder einem der oben genannten Öle oder Wachsstoffe.

Geeignete kationische Tenside enthalten Aminogruppen oder quaternisierte hydrophile Ammoniumgruppen, welche in Lösung
20 eine positive Ladung tragen und durch die allgemeine Formel



dargestellt werden können, wobei R1 bis R4 unabhängig voneinander aliphatische Gruppen, aromatische Gruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen, Alkylamidogruppen, Hydroxyalkylgruppen, Arylgruppen oder Alkarylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei mindestens ein Rest mindestens 6, vorzugsweise mindestens 8 C-Atome aufweist und X⁻ ein Anion darstellt, beispielsweise ein Halogen, Acetat, Phosphat, Nitrat oder Alkylsulfat, vorzugsweise ein Chlorid. Die aliphatischen Gruppen können zusätzlich zu den C-Atomen und den Wasserstoffatomen auch Querverbindungen oder andere Gruppen
25
30

wie beispielsweise weitere Aminogruppen enthalten. Beispiele für geeignete kationische Tenside sind die Chloride oder Bromide von Alkyldimethylbenzylammoniumsalzen, Alkyltrimethylammoniumsalze, z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Tetradecyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, die Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyridiniumchlorid, Alkylamidoethyltrimethylammoniumethersulfate sowie Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, z.B. Alkylmethylenoxide oder Alkylaminoethyldimethylaminoxide.

Besonders bevorzugt sind C8-22-Alkyldimethylbenzylammoniumverbindungen, C8-22-Alkyltrimethylammoniumverbindungen, insbesondere Cetyltrimethylammoniumchlorid, C8-22-Alkyldimethylhydroxyethylammoniumverbindungen, Di-(C8-22-alkyl)-dimethylammoniumverbindungen, C8-22-Alkylpyridiniumsalze, C8-22-Alkylamidoethyltrimethylammoniumethersulfate, C8-22-Alkylmethylenoxide, C8-22-Alkylaminoethyldimethylaminoxide.

Neben den oben genannten kationischen Tensiden sind weitere geeignete kationische oder aminsubstituierte Tenside solche der Formel R₁-NH-(CH₂)_n-NR₂R₃

oder der Formel R₁-NH-(CH₂)_n-N'R₂R₃R₄ X⁻

worin R₁ ein Acyl- oder ein Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen ist, welcher verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein kann, wobei der Acyl- und/oder der Alkylrest eine oder mehrere OH-Gruppen enthalten kann, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl- oder Alkoxy-alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen sind, welche gleich oder verschieden, gesättigt oder ungesättigt und mit einer oder mehreren Hydroxygruppen substituiert sein können, X⁻ ein

Anion ist, insbesondere ein Halogenidion oder eine Verbindung der allgemeinen Formel RSO_n^- , worin R die Bedeutung von gesättigten oder ungesättigten Alkylresten mit 1 bis 4 C-Atomen hat, und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 10,
5 vorzugsweise von 2 bis 5 bedeutet.

Vorzugsweise ist der haarpflegende Wirkstoff ein Amidoamin und/oder ein quaternisiertes Amidoamin der oben genannten Formeln, worin R1 ein verzweigter oder unverzweigter, gesättigter oder ungesättigter Acylrest mit 8 bis 24 C-Atomen
10 ist, welcher mindestens eine OH-Gruppe enthalten kann. Bevorzugt sind auch solche Amine und/oder quaternisierte Amine, in denen mindestens einer der Reste R2, R3 und R4 ein Rest gemäß der allgemeinen Formel $CH_2CH_2OR_5$ bedeuten, worin R5 die Bedeutung von Alkylresten mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxyethyl
15 oder H haben kann. Geeignete Amine oder Amidoamine, welche gegebenenfalls quaternisiert sein können, sind insbesondere solche mit den INCI-Bezeichnungen Ricinoleamidopropyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Dimethylamine, Ricinoleamido-propyl Dimethyl Lactate, Ricinoleamidopropyl Ethyldimonium
20 Ethosulfate, Ricinoleamidopropyltrimonium Chloride, Ricinoleamidopropyltrimonium methosulfate, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Dimethylamine, Cocamidopropyl Ethyldimonium Ethosulfate, Cocamidopropyltrimonium Chloride, Behenamido-propyl Dimethylamine, Isostearylaminopropyl Dimethylamine,
25 Stearylaminopropyl Dimethylamine, Quaternium-33, Undecylene-amidopropyltrimonium Methosulfate.

In einer Ausführungsform enthält das erfindungsmäßige Mittel als haarpflegenden oder haarfestigenden Zusatzstoff mindestens
30 ein kationisches Polymer, d.h. ein Polymer mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere primären, sekun-

dären, tertiären oder quaternären Amingruppen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.% oder von 0,05 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.%. Die kationische Ladungsdichte beträgt vorzugsweise 1 bis 7 meq/g.

5

Bei den geeigneten kationaktiven Polymeren handelt es sich vorzugsweise um haarfestigende oder um haarkonditionierende Polymere. Geeignete Polymere enthalten vorzugsweise quaternäre Amingruppen. Die kationischen Polymere können Homo- oder 10 Copolymeren sein, wobei die quaternären Stickstoffgruppen entweder in der Polymerkette oder vorzugsweise als Substituent an einem oder mehreren der Monomeren enthalten sind. Die Ammoniumgruppen enthaltenden Monomere können mit nicht kationischen Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete 15 kationische Monomere sind ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen, welche mindestens eine kationische Gruppe tragen, insbesondere ammoniumsubstituierte Vinylmonomere wie z.B. Trialkylmethacryloxyalkylammonium, Trialkylacryloxyalkylammonium, Dialkyldiallylammonium und 20 quaternäre Vinylammoniummonomere mit cyclischen, kationische Stickstoffe enthaltenden Gruppen wie Pyridinium, Imidazolium oder quaternäre Pyrrolidone, z.B. Alkylvinylimidazolium, Alkylvinylpyridinium, oder Alkylvinylpyrrolidon Salze. Die Alkylgruppen dieser Monomere sind vorzugsweise niedere 25 Alkylgruppen wie z.B. C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen.

Die Ammoniumgruppen enthaltenden Monomere können mit nicht kationischen Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete Co- 30 monomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylmethacrylamid, Alkyl-

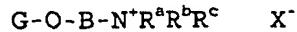
acrylat, Alkylmethacrylat, Vinylcaprolacton, Vinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon, Vinylester, z.B. Vinylacetat, Vinylalkohol, Propylenglykol oder Ethylenglykol, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen, 5 besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind.

Geeignete Polymere mit quaternären Amingruppen sind z.B. die im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary unter den Bezeichnungen Polyquaternium beschriebenen Polymere wie Methylvinylimidazoliumchlorid/Vinylpyrrolidon Copolymer (Polyquaternium-16) oder quaternisiertes Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer (Polyquaternium-11) sowie quaternäre Silikonpolymere bzw. -oligomere wie beispielsweise Silikonpolymere mit quaternären Endgruppen (Quaternium-80).
15

Bevorzugte kationische Polymere auf synthetischer Basis:
Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid); Copolymere aus Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid; quaternäre Ammoniumpolymere, gebildet durch die Reaktion von Diethylsulfat und einem Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat, insbesondere Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylatmethosulfat Copolymer (z.B. Gafquat® 755 N, Gafquat® 734); quaternäre Ammoniumpolymere aus Methylvinylimidazoliumchlorid und Vinylpyrrolidon (z.B. 20 LUVIQUAT® HM 550); Polyquaternium-35; Polyquaternium-57; Polymer aus Trimethylammonium-ethyl-methacrylatechlorid; Terpolymere aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid (z.B. Merquat® Plus 3300); Copolymere aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminopropylmethacrylamid und 25 Methacryloylaminopropylauryldimethylammoniumchlorid;
30

Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcaprolactam (z.B. Gaffix® VC 713); Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer (z.B. Gafquat® HS 100); Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat; Copolymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und Dimethylaminopropylacrylamid; Poly- oder Oligoester, aufgebaut aus mindestens einer ersten Monomerart, die ausgewählt ist aus mit mindestens einer quaternären Ammoniumgruppe substituierten Hydroxysäure; endständig mit quaternären Ammoniumgruppen substituierte Dimethylpolysiloxane.

Geeignete kationische Polymere, die von natürlichen Polymeren abgeleitet sind, sind insbesondere kationische Derivate von Polysacchariden, beispielsweise kationische Derivate von Cellulose, Stärke oder Guar. Geeignet sind weiterhin Chitosan und Chitosanderivate. Kationische Polysaccharide haben z.B. die allgemeine Formel



G ist ein Anhydroglucoserest, beispielsweise Stärke- oder Celluloseanhydroglucose;
 B ist eine divalente Verbindungsgruppe, beispielsweise Alkylen, Oxyalkylen, Polyoxyalkylen oder Hydroxyalkylen;
 R^a , R^b und R^c sind unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl oder Alkoxyaryl mit jeweils bis zu 18 C-Atomen, wobei die Gesamtzahl der C-Atome in R^a , R^b und R^c vorzugsweise maximal 20 ist;
 X ist ein übliches Gegenanion, beispielsweise ein Halogen, Acetat, Phosphat, Nitrat oder Alkylsulfat, vorzugsweise ein Chlorid. Kationische Cellulosen sind z.B. solche mit den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium-10 oder Polyquaternium-24. Ein

geeignetes kationisches Guarerivat hat z.B. die INCI-Bezeichnung Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride.

Besonders bevorzugte kationaktive Stoffe sind Chitosan,
5 Chitosansalze und Chitosanderivate. Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Chitosanen handelt es sich um vollständig oder partiell deacetylierte Chitine. Das Molekulargewicht kann über ein breites Spektrum verteilt sein, beispielsweise von 20.000 bis ca. 5 Millionen g/mol, z.B. von 30.000 bis 70.000
10 g/mol. Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht jedoch über 100.000 g/mol, besonders bevorzugt von 200.000 bis 700.000 g/mol. Der Deacetylierungsgrad beträgt vorzugsweise 10 bis 99%, besonders bevorzugt 60 bis 99%. Ein bevorzugtes Chitosansalz ist Chitosoniumpyrrolidoncarboxylat, z.B.
15 Kytamer® PC mit einem Molekulargewicht von ca. 200.000 bis 300.000 g/mol und Deacetylierung von 70 bis 85%. Als Chitosanderivate kommen quaternierte, alkylierte oder hydroxyalkylierte Derivate, z.B. Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylchitosan in Betracht. Die Chitosane oder Chitosanderivate liegen vorzugsweise in neutralisierter oder partiell neutralisierter Form vor. Der Neutralisationsgrad liegt vorzugsweise bei mindestens 50%, besonders bevorzugt zwischen 70 und 100%, bezogen auf die Anzahl der freien Basengruppen. Als Neutralisationsmittel können prinzipiell 20 alle kosmetisch verträglichen anorganischen oder organischen Säuren verwendet werden wie beispielsweise Ameisensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Pyrrolidoncarbonsäure, Salzsäure u.a., von denen die Pyrrolidon-
25 carbonsäure besonders bevorzugt ist.
30 Bevorzugte kationische Polymere auf natürlicher Basis:

kationische Cellulosederivate aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid; kationische Cellulosederivate aus Hydroxyethylcellulose und mit Trimethylammonium substituiertem Epoxid; Chitosan und dessen Salze; Hydroxyalkylchitosane und deren Salze; Alkylhydroxyalkylchitosane und deren Salze; N-Hydroxyalkylchitosanalkylether.

In einer Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Mittel in Form eines Gels, einer viskosen Lotion oder in Form eines Sprühgels, welches mit einer mechanischen Vorrichtung versprüht wird, vor und enthält mindestens einen Gelbildner, vorzugsweise mindestens ein gelbildendes, verdickendes Polymer. Der Gelbildner ist in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.% enthalten. Das gelförmige oder viskose Produkt weist eine Viskosität von vorzugsweise mindestens 250 mPa s (gemessen mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei 25°C und einer Schergeschwindigkeit von 50 s⁻¹) auf. Die Viskosität des Gels beträgt vorzugsweise von 500 bis 50.000 mPa s, insbesondere von 1.000 bis 15.000 mPa s bei 25°C. Gelbildner sind z.B. ausgewählt aus Copolymeren aus mindestens einer ersten Monomerart, die ausgewählt ist aus Acrylsäure und Methacrylsäure und mindestens einer zweiten Monomerart, die ausgewählt ist aus Estern der Acrylsäure und ethoxyliertem Fettalkohol; vernetzter Polyacrylsäure; vernetzte Copolymeren aus mindestens einer ersten Monomerart, die ausgewählt ist aus Acrylsäure und Methacrylsäure und mindestens einer zweiten Monomerart, die ausgewählt ist aus Estern der Acrylsäure mit C10- bis C30-Alkoholen; Copolymeren aus mindestens einer ersten Monomerart, die ausgewählt ist aus Acrylsäure und Methacrylsäure und mindestens einer

zweiten Monomerart, die ausgewählt ist aus Estern der Itaconsäure und ethoxyliertem Fettalkohol; Copolymeren aus mindestens einer ersten Monomerart, die ausgewählt ist aus Acrylsäure und Methacrylsäure, mindestens einer zweiten

5 Monomerart, die ausgewählt ist aus Estern der Itaconsäure und ethoxyliertem C10- bis C30-Alkohol und einer dritten Monomerart, ausgewählt aus C1- bis C4-Aminoalkylacrylaten; Copolymeren aus zwei oder mehr Monomeren, ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern und Methacrylsäure-

10 estern; Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und Ammoniumacryloyldimethyltaurat; Copolymeren aus Ammoniumacryloyldimethyltaurat und Monomeren ausgewählt aus Estern von Methacrylsäure und ethoxylierten Fettalkoholen; Hydroxyethylcellulose; Hydroxypropylcellulose; Hydroxypropylguar; Glycerylpolyacry-

15 lat; Glycerylpolymethacrylat; Copolymeren aus mindestens einem C2- C3- oder C4-Alkylen und Styrol; Polyurethanen; Hydroxypropylstärkephosphat; Polyacrylamid; mit Decadien vernetztes Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether; Johannesbrotkernmehl; Guar-Gummi; Xanthan; Dehydro-

20 xanthan; Carrageenan; Karaya-Gummi; hydrolysierte Maisstärke; Copolymeren aus Polyethylenoxid, Fettalkoholen und gesättigtem Methylendiphenyldiisocyanat (z.B. PEG-150/Stearylalkohol/ SMDI Copolymer).

25 In einer Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Mittel in Form eines verschäumbaren Produktes (Mousse) in Kombination mit einer Vorrichtung zum Verschäumen vor. Es enthält mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz, z.B. mindestens ein schaumbildendes Tensid oder mindestens

30 ein schaumbildendes Polymer. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche

das Verschäumen einer Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden. Das

5 Produkt liegt entweder in Kombination mit einer mechanischen Pumpschäumvorrichtung (Pumpschaum) oder in Kombination mit mindestens einem Treibmittel (Aerosolschaum) in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere von 2 bis 10 Gew.%, vor. Treibmittel sind z.B. ausgewählt aus Propan, Butan,

10 Dimethylether und fluorierten Kohlenwasserstoffen. Das Mittel wird unmittelbar vor der Anwendung verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und kann anschließend ausgespült werden oder ohne Ausspülen im Haar belassen werden.

15 In einer Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Mittel in Form eines Sprühproduktes (Haarspray) in Kombination mit einer Sprühvorrichtung vor. Es kann sich um ein Pumpspray handeln, wobei die Sprühvorrichtung eine mechanische Pumpsprühvorrichtung ist. Es kann sich auch um ein Aerosolspray handeln, wobei

20 das Mittel in Kombination mit einer druckfesten Verpackung, einem Sprühkopf und mindestens einem Treibmittel, ausgewählt aus Propan, Butan, Dimethylether und fluorierten Kohlenwasserstoffen, vorliegt. Ein Aerosolspray enthält zusätzlich vorzugsweise 15 bis 85 Gew.%, besonders bevorzugt 25 bis 75 Gew.%

25 eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter abgefüllt. Als Treibmittel sind beispielsweise niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, i-Butan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei

30 den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treib-

mittel, wie beispielsweise N₂, N₂O und CO₂ sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.

Ein Non-Aerosol-Haarsprays wird mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter 5 mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfundungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

15 Das erfundungsgemäße Mittel kann auch als Shampoo in Kombination mit mindestens einem reinigungsaktiven Tensid, vorzugsweise mindestens einem anionischen, amphoteren oder nichtionischen Tensid vorliegen. Das reinigungsaktive Tensid 20 ist in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise von 3 bis 30 Gew.%, insbesondere von 5 bis 20 Gew.% enthalten.

Geeignete anionische Tenside sind z.B. Salze und Ester von 25 Carbonsäuren, Alkylethersulfate und Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Sulfonsäure und ihre Salze (z.B. Sulfo-succinate oder Fettsäureisethionate), Phosphorsäureester und ihre Salze, Acylaminosäuren und ihre Salze. Eine ausführliche Beschreibung dieser anionischen Tenside ist der Publikation 30 "FIEDLER - Lexikon der Hilfsstoffe", Band 1, fünfte Auflage (2002), Seiten 97 bis 102, zu entnehmen, auf die hiermit

ausdrücklich Bezug genommen wird. Geeignete anionische Tenside sind z.B. ausgewählt aus den Alkali- oder Erdalkalisalzen der C10- bis C18-Alkylsulfate, der C10- bis C18-Alkylsulfonate, der C10- bis C18-Alkylbenzolsulfonate, der 5 C10- bis C18-Xylolsulfonate und der mit 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten ethoxylierten C10- bis C18-Alkylethersulfate, den ethoxylierten Sulfobernsteinsäurehalbestern der Formel

$$R^1(OCH_2CH_2)_m-O_2C-CH_2CH(SO_3M)-CO_2M,$$

wobei R1 einen C10- bis C18-Alkylrest bedeutet, M ein Alkali- 10 oder Erdalkalikation darstellt und m eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet; den Alkylethercarboxylaten der Formel

$$R^2(OCH_2CH_2)_n-OCH_2COOM, \text{ wobei } R^2 \text{ einen C10 bis C18-Alkylrest}$$

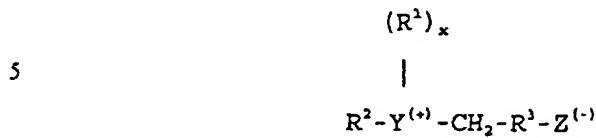
bedeutet, M ein Alkali- oder Erdalkalikation darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeutet. Bevorzugte Tenside sind 15 Alkylethersulfate, Alkylsulfate und Alkylsulfonate, wobei die Alkali- und Erdalkalisalze der mit 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten ethoxylierten C10- bis C18-Alkylethersulfate, insbesondere Natriumlaurylethersulfat besonders bevorzugt sind. Von den Alkylsulfaten ist Natriumlaurylsulfat bevorzugt. Von den geeigneten Alkylsulfonaten sind die Natriumsalze der 20 sekundären C12- bis C16-Alkansulfonate und deren Mischungen bevorzugt. Von den geeigneten Alkylbenzolsulfonaten ist das Natriumsalz des linearen Dodecylbenzolsulfonates bevorzugt. Von den geeigneten Alkylethersulfaten ist jenes bevorzugt, das 25 einen C12- bis C16-Alkyl-, vorzugsweise einen Laurylrest aufweist und mit 2 bis 4, vorzugsweise 3 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert ist (INCI: Sodium Laurethsulfate). Von den geeigneten ethoxylierten Sulfobernsteinsäurehalbestern ist derjenige bevorzugt, der mit 2 bis 4, vorzugsweise 3 Ethylen- 30 oxideinheiten ethoxyliert ist und einen C12-bis C16-Alkyl-, vorzugsweise einen Laurylrest aufweist. Von den Alkylether-

carboxylaten ist jenes bevorzugt, das mit 8 bis 14, vorzugsweise 10 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert ist und einen C12-bis C16-Alkyl-, vorzugsweise einen Laurylrest aufweist.

5 Geeignete nichtionische Tenside sind z.B.

- Ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureglyceride oder Alkylphenole, insbesondere Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder 1 bis 5 mol Propylenoxid an C8- bis C22-oder C12- bis C18-Fettalkohole, an C12- bis 10 C22-Fettsäuren oder an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe
- C12- bis C22-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 mol Ethylenoxid an Glycerin
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 mol Ethylenoxid an 15 Rizinusöl oder an gehärtetes (hydriertes) Rizinusöl.
- Fettsäurezuckerester, insbesondere Ester aus Saccharose und ein oder zwei C8- bis C22-Fettsäuren, INCI: Sucrose Cocoate, Sucrose Dilaurate, Sucrose Distearate, Sucrose Laurate, Sucrose Myristate, Sucrose Oleate, Sucrose Palmitate, Sucrose Ricinoleate, Sucrose Stearate
- Ester aus Sorbitan und ein, zwei oder drei C8- bis C22-Fettsäuren und einem Ethoxylierungsgrad von 4 bis 20
- Polyglycerylfettsäureester, insbesondere aus ein, zwei oder mehreren C8- bis C22-Fettsäuren und Polyglycerin mit 20 vorzugsweise 2 bis 20 Glycereinheiten
- Fettsäurealkanolamide
- Alkylglukoside, Alkyloligoglukoside und Alkylpolyglucoside mit C8- bis C22-Alkylgruppen, z.B. Decyl Glucoside oder Lauryl Glucoside.

Geeignete amphotere Tenside sind z.B. Derivate aliphatischer quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen der Formel



wobei R2 eine geradkettige oder verzweigtkettige Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen und 0 bis etwa 10 Ethylenoxideinheiten und 0 bis 1 Glycerineinheit 10, darstellt; Y ein N-, P- oder S-Atom ist; R1 eine Alkyl- oder Monohydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen ist; X gleich 1 ist, falls Y ein Schwefelatom ist und X gleich 2 ist, wenn Y ein Stickstoffatom oder ein Phosphoratom ist; R3 eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und Z⁽⁻⁾ 15 eine Carboxylat-, Sulfat-, Phosphonat- oder Phosphatgruppe darstellt.

Andere amphotere Tenside, insbesondere Betaine sind ebenso geeignet für das erfindungsgemäße Haarreinigungsmittel.

20 Beispiele für Betaine umfassen C8- bis C18-Alkylbetaine wie Cocodimethylcarboxymethylbetain, Lauryldimethylcarboxymethylbetain, Lauryldimethyl-alpha-carboxyethylbetain, Cetyltrimethylcarboxymethylbetain, Oleyldimethylgammacarboxypropylbetain und Laurylbis-(2-hydroxypropyl)-alpha-carboxyethylbetain; 25 C8- bis C18-Sulfobetaine wie Cocodimethylsulfopropylbetain, Stearyldimethylsulfopropylbetain, Lauryldimethylsulfoethylbetain, Lauryl-bis-(2-hydroxyethyl)sulfopropylbetain; die Carboxylderivate des Imidazols, die C8- bis C18-Alkyldimethylammoniumacetate, die C8- bis C18-Alkyldimethylcarbonylmethylammoniumsalze sowie die C8- bis C18-Fettsäurealkylamidobetaine 30 wie z.B. das Kokosfettsäureamidopropylbetain (INCI: Cocamido-

propylbetaein) und das N-Kokosfettsäureamidoethyl-N-[2-(carboxymethoxy)ethyl]-glycerin (INCI: Cocoamphocarboxyglycinate). Besonders bevorzugt ist ein Tensidgemisch aus Laurylether-sulfat und Cocamidopropylbetaein.

5

In einer weiteren Ausführungsform können die fluoreszierenden Perylenderivate auch direkt als kristalliner Feststoff, z.B. als Pulver oder Granulat eingesetzt werden. Dieser Feststoff kann unmittelbar vor der Anwendung mit einer der oben genannten 10 Applikationsformen (insbesondere Lotionen, fluiden Gelen etc.) vermischt und auf das menschliche Haar aufgebracht werden. Der vorzugsweise pulver- oder granulatförmige Feststoff kann dabei in bis zu 100% reiner Form eingesetzt werden oder er kann mit inerten Feststoffen, welche ebenfalls 15 vorzugsweise pulver- oder granulatförmig sind, als Trägermaterial vermischt sein. Der Feststoff kann auch mit nicht-flüchtigen, benetzenden Flüssigkeiten, insbesondere Ölen überzogen sein zur Vermeidung oder Unterdrückung von Staubbildung während der Anwendung. Geeignete Öle sind insbesondere 20 hydrophobe, bei Raumtemperatur (25°C) flüssige Öle, z.B. pflanzliche oder tierische Öle, Mineralöle (Paraffinum liquidum), Silikonöle oder deren Mischungen. Geeignet sind Kohlenwasserstofföle, z.B. Paraffin- oder Isoparaffinöle, Squalan, Öle aus Fettsäuren und Polyolen, insbesondere 25 Triglyceride. Geeignete pflanzliche Öle sind z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Rizinusöl, Lanolinöl, Jojobaöl, Maisöl, Sojaöl etc..

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der 30 Erfindung näher erläutern.

Beispiele

In den Beispielen einzusetzende Perylenverbindungen:

- 5 1) N,N'-Bis-(1-butylpentyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)
- 2) N,N'-Bis-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)
- 3) N,N'-Bis-(1-heptyloctyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)
- 4) N,N'-Bis-(1-octylnonyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)
- 5) N,N'-Bis-(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylen-3,4:9,10-bis-
- 10 (dicarboximid)
- 6) N-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4-dicarboximid
- 7) N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid
- 8) N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylen-2;3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3;8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid
- 15 9) N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-tris(dicarboximid)
- 10) N,N'-Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-thieno-[2',3',4',5':4,5]phenanthro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-diisochinolino-2H,7H-1,3,6,8-tetron
- 20 11) N,N'-Bis(hexylheptyl)-thieno[2',3',4',5':4,5]-phenanthro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-diisochinolino-2H,7H-1,3,6,8-tetron
- 12) 1-[N¹-{N²-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)}-N¹,N²-bis(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis-
- 25 (dicarboximid)

Synthesebeispiel:

Darstellung von 1-[N¹-{N²-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)}-N¹,N²-bis(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)}

2,17 g (2,83 mmol) 1-Amino-N,N'-bis(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis-(dicarboximid)¹⁾, 1,77 g (3,10 mmol) N-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid²⁾, 0,128 g (0,82 mmol) Zinkacetatdihydrat und 15 g Imidazol werden 45 Minuten bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz mit 50 ml Ethanol aus dem Reaktionsgefäß gespült, in 250 ml 2 N Salzsäure gegossen und noch eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Farbstoff wird über eine Glasfritte abgesaugt und im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel. Das Produkt wird dabei als hellrot leuchtende Bande als konzentrierte Fraktion eluiert. Verunreinigungen, vor allem das im Überschuss eingesetzte N-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-carboximid, besitzen geringere R_f-Werte und können somit leicht vom Hauptprodukt abgetrennt werden. Die Produktfraktion, die dünnenschicht-chromatographisch einheitlich erscheint, wird am Rotationsverdampfer aufkonzentriert, nach dem Abkühlen langsam mit kaltem Methanol ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 2,40 g (64%) rotes Pulver mit Smp. > 300 °C. UV/Vis (Chloroform): λ_{max} = sh 466.4 nm, 492.9, sh 525.0, 529.7.

1) H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* 2000, 365-380.
2) H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* 1991, 124, 529-535.

Beispiel 1: Haarspülung

4,3 g Cetearylalkohol (Lanette® O)
0,4 g Cetylactat

0,5 g Vaseline
1,2 g Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,45 g Polyvinylpyrrolidon
0,3 g Perylenverbindung 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11
5 und/oder 12
ad 100 g Wasser

Beispiel 2: Haarkur

5,5 g Cetearylalkohol (Lanette® O)
10 1,2 g Vaseline
1,0 g Paraffinum Liquidum
0,5 g Dimethylpolysiloxan (Belsil® DM 500)
0,3 g Lanolinalkohol
0,2 g Lanolin
15 1,2 g Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,3 g Zitronensäure
0,4 g Parfüm
0,3 Perylenverbindung 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11
und/oder 12
20 ad 100 g Wasser

Beispiel 3: Cremeförmige Haarkur

6 g Cetearylalkohol
1,7 g Glycerin
1 g Cetyltrimethylammoniumchlorid

1 g Pflanzenöl
0,5 g Panthenol
0,5 g Silikonöl (Dimethylpolysiloxan)
0,2 g Parfüm
0,3 g Perylenverbindung 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,
10, 11 und/oder 12
Ad 100 g Wasser

Beispiel 4: Leave-on Sprüh-Haarkur

0,5 g Cetylalkohol
0,3 g Glycerin
0,25g Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,2 g Styrol/Vinylpyrrolidon Copolymer
0,2 g Panthenol
0,3 g Perylenverbindung 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,
10, 11 und/oder 12
0,2 g Parfüm
4,8 g Ethanol
Ad 100 g Wasser

Beispiel 5: Haarwachs

5 10 g Triceteareth-4 Phosphate
6 g PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmitate
18 g Caprylic/Capric Triglyceride
0,5 g Parfüm
0,5 g Konservierungsmittel
10. 0,1 g Perylenverbindung 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11
und/oder 12

ad 100 g Wasser

Beispiel 6: Haarshampoo

30 g Natriumlaurylethersulfat
5 8 g Cocamidopropylbetaein
3 g Glykoldistearat
0,5 g Parfüm
0,35 g Natriumbenzoat
0,15 g Natriumformiat
10 0,2 g Natriumchlorid
0,1 g Perylenverbindung 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11
und/oder 12

ad 100 g Wasser

15 Beispiel 7: Creme-Duschbad

12 g 70%iges Natriumlaurylethersulfat
0,7 g Konservierungsmittel
0,4 g Parfüm
7,5 g Trübungsmittel (20 Gew.% PEG-3 Distearat und 18
Gew.% Natriumlaurylethersulfat in Wasser)
20 0,3 g Polyquaternium-10 (kationische Cellulose)
0,4 g PEG-7 Glyceryl Cocoat
0,3 g Perylenverbindung 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,
10, 11 und/oder 12
25 0,3 g D-Panthenol

32

5 g Cocamidopropylbetaïn, 30%ig in Wasser

1 g NaCl

ad 100 g Wasser

Patentansprüche

1. Verwendung von fluoreszierenden Perylenverbindungen zur kosmetischen Behandlung menschlicher Haare.

5

2. Verwendung nach Anspruch 1 zur Verbesserung des Glanzes oder der Leuchtkraft menschlicher Haare.

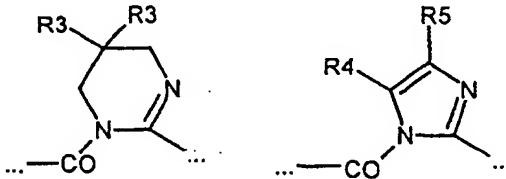
10

3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Perylenverbindung in mindestens einer der Positionen 3, 4, 9 oder 10 mit einer Carbonylgruppe substituiert ist.

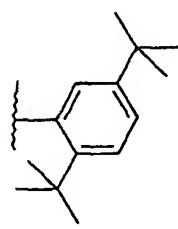
15

4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Perylenverbindung mit einer die Positionen 3, 4 und/oder die Positionen 9, 10 überbrückenden Gruppe substituiert ist, wobei die überbrückende Gruppe ausgewählt ist aus

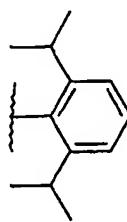
-CO-NR₁-CO-;



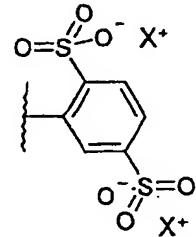
20 wobei R₁ für lineare oder verzweigte C₁-C₂₄-Alkylgruppen steht oder ausgewählt ist aus



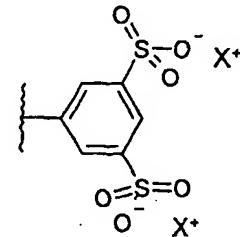
(IX)



(X)



(XI)

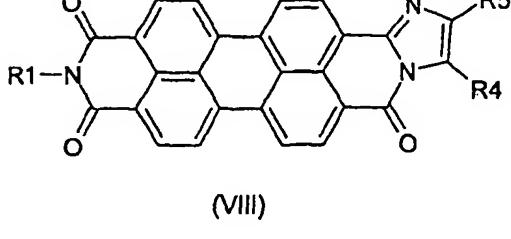
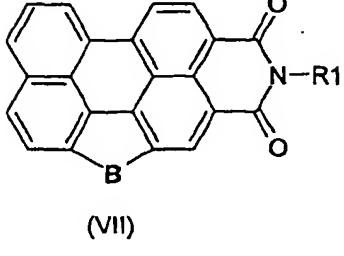
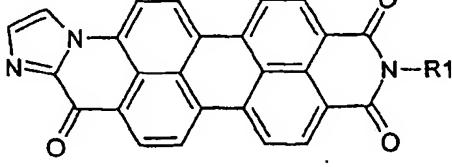
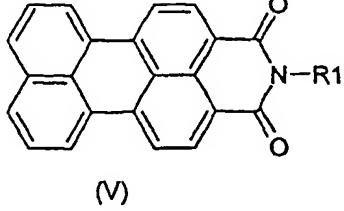
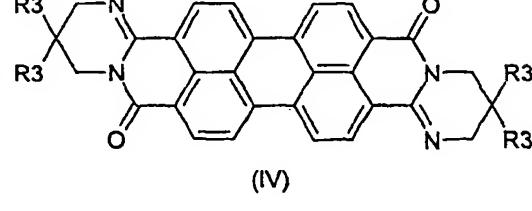
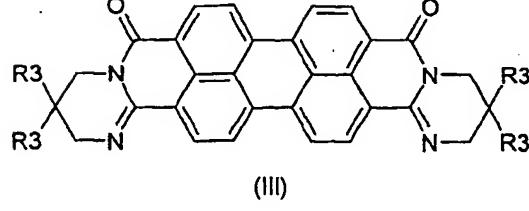
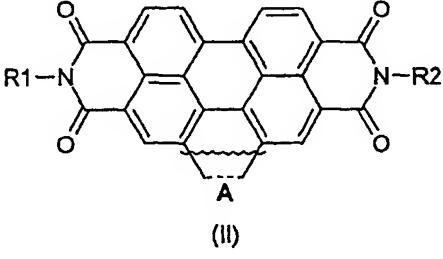
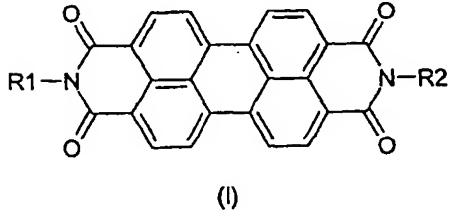


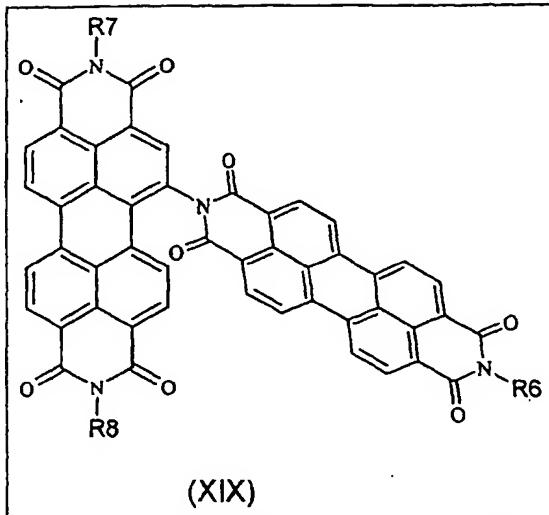
(XII)

wobei X^{*} ein Proton oder ein Kation darstellt; R3 für eine lineare C1-C9-Alkylgruppe steht; R4 und R5 gemeinsam einen ankondensierten Kohlenwasserstoffrest bilden.

5

5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Perylenverbindung
ausgewählt ist aus





worin, R1 und R2 unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte C₁-C₂₄-Alkylgruppen stehen oder ausgewählt werden aus Resten der allgemeinen Formeln (IX) bis (XII) gemäß Anspruch 4 und R3, R4 und R5 die gleiche Bedeutung haben
 5 wie in Anspruch 4 und worin R6, R7 und R8 unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte C₁-C₂₄-Alkylgruppen stehen und A und B für divalente Verbindungsgruppen stehen.

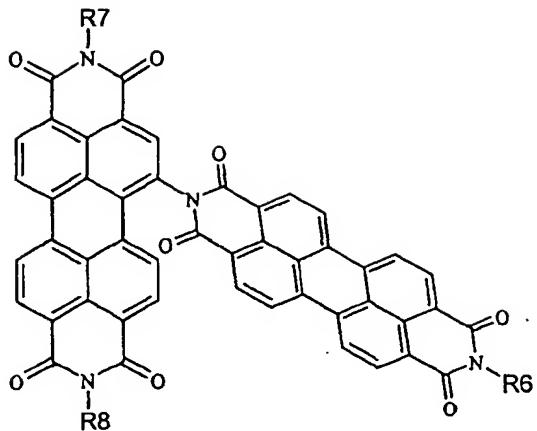
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
 10 gekennzeichnet, dass die Perylenverbindung ausgewählt ist aus N,N'-Bis-(alkyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid), N-Alkyl-perylene-3,4-dicarboximid, N,N'-Bis(alkyl)-benzo[ghi]-perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3;8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid, N,N'-Bis(alkyl)-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-tris(dicarboximid), N,N'-
 15 Bis(alkyl)-thieno[2',3',4',5':4,5]phenanthro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-diisochinolino-2H,7H-1,3,6,8-tetron, 1-[N¹-(N²-(alkyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid))-N¹,N²-bis(alkyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)].

7. Verwendung einer fluoreszierenden Perylenverbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung eines Mittels zur Behandlung menschlicher Haare, wobei das Mittel ausgewählt ist aus Haarwachsen, Haarkuren, Haarlotionen,
5 Haargelen, Haarcremes, Haarschäumen, Haarsprays und Shampoos.

8. Haarbehandlungsmittel, welches zur Behandlung menschlicher Haare geeignet ist, mindestens eine fluoreszierende
10 Perylenverbindung enthält und entweder

- als Haarwachs vorliegt mit einem Gehalt an mindestens einem Wachsstoff oder
- als Haarkur oder Haarlotion in Form einer mindestens einen zusätzlichen, haarpflegenden Stoff enthaltenden
15 Zubereitung vorliegt oder
- als Haargel mit mindestens einem Gelbildner vorliegt oder
- als Aerosol- oder Pumpschaum in Kombination mit einer Vorrichtung zum Verschäumen vorliegt oder
- als Haarspray in Kombination mit einer Sprühvorrichtung
20 vorliegt oder
- als Shampoo vorliegt mit einem Gehalt an mindestens einem reinigungsaktiven Tensid.

9. Perylenverbindung der allgemeinen Formel



(XIX)

worin R6, R7 und R8 unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte C₁-C₂₄-Alkylgruppen stehen.

10. 1-[N¹- (N²- (alkyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)] -
5 N¹,N²-bis(alkyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/005860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 027 879 A (L'OREAL) 16 August 2000 (2000-08-16) paragraphs '0018!, '0023!, '0028!; claims 1,8,12	1-8
P,X	EP 1 502 580 A (L'OREAL) 2 February 2005 (2005-02-02) claims 1,3,10	1-3,7,8
X	WO 2004/033563 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING ET AL.) 22 April 2004 (2004-04-22) page 16, lines 6-11 page 35, lines 11-17; claim 15	1,7,8
A	WO 01/92420 A (RADIANT COLOR ET AL.) 6 December 2001 (2001-12-06) claims 11,12,16,17; figures	9,10
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

5 September 2005

Date of mailing of the International search report

20/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/005860

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 30 16 765 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V) 5 November 1981 (1981-11-05) claims -----	9,10
A	DE 43 27 273 A1 (H. LANGHALS) 16 February 1995 (1995-02-16) claims -----	9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/005860

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1027879	A 16-08-2000	FR	2789309 A1	11-08-2000
		FR	2789310 A1	11-08-2000
		AT	293428 T	15-05-2005
		CA	2298071 A1	09-08-2000
		DE	60019477 D1	25-05-2005
		EP	1027879 A1	16-08-2000
		JP	2000239133 A	05-09-2000
		US	6391062 B1	21-05-2002
EP 1502580	A 02-02-2005	FR	2857858 A1	28-01-2005
		FR	2857859 A1	28-01-2005
		EP	1502580 A1	02-02-2005
		US	2005050652 A1	10-03-2005
WO 2004033563	A 22-04-2004	AU	2003291983 A1	04-05-2004
		BR	0315176 A	23-08-2005
		CA	2497211 A1	22-04-2004
		WO	2004033563 A2	22-04-2004
		EP	1549714 A2	06-07-2005
WO 0192420	A 06-12-2001	DE	10026623 A1	06-12-2001
		AU	5869101 A	11-12-2001
		WO	0192420 A2	06-12-2001
DE 3016765	A1 05-11-1981	AT	5484 T	15-12-1983
		DE	3161537 D1	05-01-1984
		EP	0046164 A2	24-02-1982
DE 4327273	A1 16-02-1995		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/005860

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 027 879 A (L'OREAL) 16. August 2000 (2000-08-16) Absätze '0018!, '0023!, '0028!; Ansprüche 1,8,12	1-8
P,X	EP 1 502 580 A (L'OREAL) 2. Februar 2005 (2005-02-02) Ansprüche 1,3,10	1-3,7,8
X	WO 2004/033563 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING ET AL.) 22. April 2004 (2004-04-22) Seite 16, Zeilen 6-11 Seite 35, Zeilen 11-17; Anspruch 15	1,7,8
A	WO 01/92420 A (RADIANT COLOR ET AL.) 6. Dezember 2001 (2001-12-06) Ansprüche 11,12,16,17; Abbildungen	9,10
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts

5. September 2005

20/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005860

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 30 16 765 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V) 5. November 1981 (1981-11-05) Ansprüche _____	9, 10
A	DE 43 27 273 A1 (H. LANGHALS) 16. Februar 1995 (1995-02-16) Ansprüche _____	9, 10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005860

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1027879	A	16-08-2000	FR	2789309 A1		11-08-2000
			FR	2789310 A1		11-08-2000
			AT	293428 T		15-05-2005
			CA	2298071 A1		09-08-2000
			DE	60019477 D1		25-05-2005
			EP	1027879 A1		16-08-2000
			JP	2000239133 A		05-09-2000
			US	6391062 B1		21-05-2002
EP 1502580	A	02-02-2005	FR	2857858 A1		28-01-2005
			FR	2857869 A1		28-01-2005
			EP	1502580 A1		02-02-2005
			US	2005050652 A1		10-03-2005
WO 2004033563	A	22-04-2004	AU	2003291983 A1		04-05-2004
			BR	0315176 A		23-08-2005
			CA	2497211 A1		22-04-2004
			WO	2004033563 A2		22-04-2004
			EP	1549714 A2		06-07-2005
WO 0192420	A	06-12-2001	DE	10026623 A1		06-12-2001
			AU	5869101 A		11-12-2001
			WO	0192420 A2		06-12-2001
DE 3016765	A1	05-11-1981	AT	5484 T		15-12-1983
			DE	3161537 D1		05-01-1984
			EP	0046164 A2		24-02-1982
DE 4327273	A1	16-02-1995		KEINE		